This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Digitized by Google

Univ. of Basel 4-7-05 Exchange Chemi
Q
3
.E
\

I.

Methyläther des 2, 6-Dinitrohydrochinons und einige Derivate.

II.

p-Amidothiophenol und einige Derivate.

III.

Eine Modifikation des Beckmannschen Siedeapparates für Heizung mit strömendem Dampf.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Gustav Walther

aus Gera (Reuss).

Heidelberg.
Buchdruckerei von Karl Rössler.
1904.

Digitized by Google

Digitized by Google

DEM ANDENKEN MEINES ONKELS UND
VÄTERLICHEN FREUNDES

HERRN EUGEN ENSSLIN!

147910

Digitized by Google

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für organische Chemie der Universität Basel ausgeführt.

Es drängt mich, Herrn Professor Dr. Nietzki, meinem hochverehrten Lehrer, welcher die Anregung zu dieser Arbeit gab, und Herrn Professor Dr. Rupe für die guten Ratschläge und das mir entgegengebrachte Interesse meinen besten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

I.

Methyläther des 2, 6-Dinitrohydrochinons und einige Derivate.

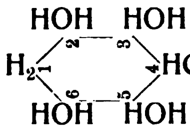
Allgemeiner Teil.

Bei der Darstellung von Aethern der Dinitrohydrochinonen ging man gewöhnlich von Mono- bezw. Dialkylhydrochinonen aus, indem man diese Verbindungen unter den verschiedensten Verhältnissen nitrierte. Der andere Weg, von den Dinitrokörpern ausgehend und deren Hydroxylwasserstoff durch Alkohol- oder Säureradikale zu ersetzen, gelang noch nicht, obwohl verschiedene Forscher[1]) schon darauf hinwirkten. Sie versuchten dabei vom 2, 6-Dinitrohydrochinon auszugehen. Diesen Körper erhielt Strecker[2]) vor ungefähr 45 Jahren durch Nitrieren von Arbutin, einem Glykosid, $C_{12}H_{16}O_7$, welches sich in den Blättern der Bärentraube findet und nachherigem Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure. Das dabei entstehende Hydrochinon (Dinitrokörper) passte seiner Beschreibung nach mit dem einige Zeit später von Nietzki[3]) dargestellten überein, so dass man beide wohl als identisch ansehen kann. Nietzki benützte zur Darstellung seines Dinitrohydrochinons als Ausgangsmaterial Hydrochinon, welches er uns aus Chinon[4]) darstellen lehrte und dieses wurde wiederum durch kalte Oxydation von Anilin mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat und nachherigem

---

1) Rechberg, Inaug.-Diss., Basel 1890, Seite 9.
2) Annalen 118, 293.
3) „ 215, 142.
4) „ 215, 125.

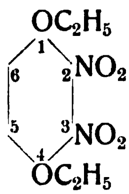
Digitized by Google

Ausschütteln mit Aether gewonnen. Durch diese von Nietzki gefundene Methode wurde die Darstellung des Chinons aus Chinasäure 

und des Hydrochinons aus Arbutin hinfällig.

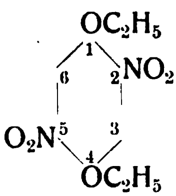
Das schon von Rakowsky vorgestellte Diäthylhydrochinon führte Nietzki[1]) in die Mono- und Dinitroverbindung über. Dieser zületzt genannte Körper wurde aber nicht als einheitlich erkannt, denn durch langwierige partielle Krystallisation aus Alkohol gelang die Isolierung von zwei isomeren Körpern, von denen der eine bei 130° schmolz, während der andere den Schmelzpunkt von 176° zeigte.

Die zuerst genannte Verbindung wurde als o-Dinitro-Verbindung erkannt, da es nach erfolgter Reduktion durch Kondensation mit Diketonen die Chinoxalin- und Azinreaktion gibt. Ihm kommt folgende Formel zu:



Die Konstitution der bei 176° schmelzenden Verbindung blieb noch fraglich, es konnte die m- oder p-Dinitroverbindung sein.

Durch die Untersuchungen von Nietzki und Rechberg[2]) wurde aber auch hier unzweifelhaft festgestellt, dass die Paraverbindung



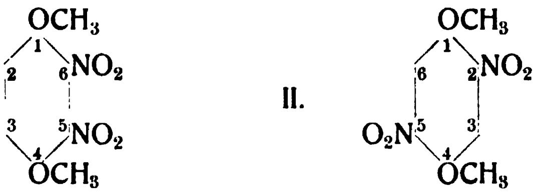
1) Ann. 215. 146. 149. Ber. Deutsch. chem. G. XI. 1448., XII. 41.
2) Inaug.-Diss., Basel 1890.

Digitized by Google

vorlag, denn Rechberg stellte das salzsaure Diamin desselben dar, oxydierte dies mit Eisenchlorid und kam dann zum Diäthyldioxychinon.

Den Monomethyläther des Hydrochinons beschreiben Hlasiwetz und Habermann[1]) später Hesse[2]) und Mühlhäuser[3]). Die Nitroprodukte desselben untersuchte Habermann näher, ebenso den Dimethyläther[4]) und dessen Nitroprodukte, von welchen er ein Mononitrodimethylhydrochinon vom Schmelzpunkt 70—71°, ein Dinitrodimethylhydrochinon vom Schmelzpunkt 169—170° und ein Trinitrodimethylhydrochinon vom Schmelzpunkt 100—101° darstellte. Der vorletzte dieser Körper stellte sich ebenfalls wie der Dinitrodiäthyläther als ein Gemisch von zwei isomeren Nitrokörpern heraus, denn Rechberg gelang es ebenfalls, dieses Gemenge in zwei Nitrokörper durch partielle Krystallisation aus Essigäther zu zerlegen; zu einem leichter löslichen I, welcher sich als o-Verbindung vom Schmelzpunkt 177° erwies, während der andere, das p-Dinitrodimethylhydrochinon II bei 202° schmolz.

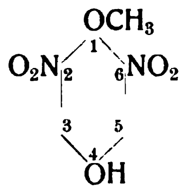
I. II.



Einen Monomethyläther eines Dinitrohydrochinons stellten noch Benedikt und Wesselsky[5]) dar, indem sie Monomethylhydrochinon in ätherischer Lösung mit Salpetersäure 1,48 nitrierten. Der Schmelzpunkt liegt bei 102°. Da auch das von mir dargestellte Monomethyldinitrohydrochinon diesen Schmelzpunkt zeigt, so muss man annehmen, dass genannte Forscher das einheitliche Produkt und zwar

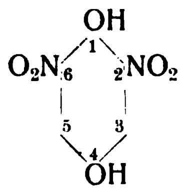
1) Annalen 177. 338. Ber. 14. 1989.
2) „ 200. 254.
3) „ 207. 252.
4) Ber. 11. 1037.
5) Monatshefte der Wiener Akademie 2. 370.

Digitized by Google



in Händen hatten.

Eine direkte Nitrierung des Hydrochinons oder des Chinons gelingt nicht; ersteres zerfällt dabei und Chinon scheidet sich aus der konzentrierten Säure wieder aus. Schützt man aber die Hydroxylgruppen durch Säureradikale und nitriert dann mit starker Salpetersäure so erhält man ein Dinitrohydrochinon und zwar[1])



Die beiden anderen freien Dinitrohydrochinone sind noch unbekannt. Rechberg versuchte nun, den anderen Weg einzuschlagen, nämlich durch Alkylieren zu den Aethern dieses Dinitrohydrochinons zu kommen, doch er hatte keinen Erfolg, was wohl, wie er selbst angibt, in der geringen Beständigkeit des Dinitrohydrochinons den Alkalien gegenüber seinen Grund haben dürfte.

Diese letzte Arbeit nahm ich wieder auf, da inzwischen das Dimethylsulfat $SO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3}{OCH_3}$ als vortreffliches Methylierungsmittel Eingang in die wissenschaftlichen Laboratorien und die chemische Industrie gefunden hat. Dumas und Péligot wiesen schon auf die leichte Austauschbarkeit einer Methylgruppe hin und schlossen auf eine Verwendbarkeit bei Methylierungen von Aminen und Phenolen. Cleason und Lundwall[2]) suchten bessere Ausbeuten zu erhalten, indem sie Chlorsulfonsäure und Methylalkohol aufeinander einwirken liessen. Ge-

1) Nietzki, Annalen 215, 142.

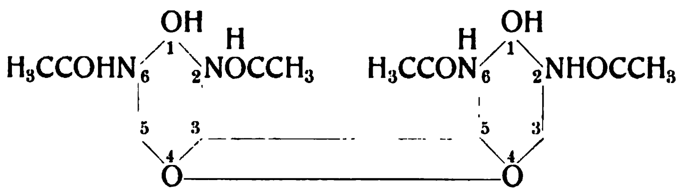
2) Journ. prakt. Chemie (2) 19. 246.

Digitized by Google

heimrat Witt beauftragte mich während meiner präparativen Arbeitszeit, nach dem Patent der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation Berlin, darauf hinzuwirken, bessere Ausbeuten zu erzielen, da es viel im technologischen Laboratorium der Hochschule Berlin angewendet wurde[1]).

Ullmann und Wenner[2]) empfehlen es auf das beste. Die vorteilhafteste Darstellung ist wohl die nach E. Merk[3]), wobei man Schwefelsäureanhydrid unter vollständigem Ausschluss hydratischer Schwefelsäure bei einer unter 0° liegenden Temperatur auf Methyl- bezw. Aethylalkohol einwirken lässt und das Reaktionsgemisch im Vakuum der Destillation unterwirft.

Das Ausgangsmaterial zu dieser Arbeit war das 2, 6-Dinitrohydrochinon. Nietzki und Preusser[4]) bewiesen die Metastellung der Nitrogruppen auf folgende Art. Sie reduzierten das Dinitrohydrochinon zum salzsauren Diamidohydrochinon, führten dasselbe in das Tetraacetylprodukt über, lösten dieses in der gerade genügenden Menge Kalilauge, säuerten dann mit Salzsäure an und oxydierten mit Eisenchlorid. Der daraus entstandene Körper war Diacetyldiamidochinon, welches sich identisch erwies mit einem von Bamberger[5]) aus Pikrinsäure dargestellten Körper. Er führte das Trinitrophenol in Triamidophenol über und erhielt bei Nitrierungsversuchen das Diacetyldiamidochinon. Bamberger gab dem Körper, da er sich in Alkalien auflöste, die Formel



Diese wurde aber, nachdem Nietzki und Preusser das Diacetyldiamidochinon reduzierten und mit Salzsäure die

1) E. Fischer, Inaug.-Diss., Basel 1903.
2) Berichte 33. 2476.
3) D.R.P. 133542. Friedländer VI. S. 18.
4) Inaug.-Diss. Basel 1887.
5) Berichte 16, 2400.

Digitized by Google

Acetylgruppen abspalteten, also zum Ausgangsprodukt, dem salzsauren Diamidohydrochinon zurückkamen, hinfällig. Diesen chemischen Beweis, dass hier nur das einfache Molekül vorliegt, konnte ich auf chemisch-physikalischem Wege mit Hilfe der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode stützen. Ich fand das Molekulargewicht 211.

Der Methylierung des Dinitrohydrochinons mit Dimethylsulfat stand die Alkaliempfindlichkeit, an welcher die Versuche Rechbergs scheiterten, anfangs sehr entgegen, doch gelang mir die Darstellung des Monomethyldinitrohydrochinons nach unzähligen Abänderungen der Methode zuletzt gut. Der Dimethyläther aber, welcher spurenweise als Nebenprodukt erhalten wurde, konnte nicht in guter Ausbeute mittels Dimethylsulfat dargestellt werden, weder in der Kälte, noch beim Kochen, auch nicht im Autoklaven unter Druck. Durch die frei werdende Monomethylschwefelsäure schied sich immer das Monomethyldinitrohydrochinon aus.

Führt man aber das Kaliumsalz des letzteren in das Silbersalz über und behandelt dieses unter Druck mit Jodmethyl, so gelingt auch die Darstellung des Dimethyläthers. Somit sind die drei Dimethyläther der Dinitrohydrochinone bekannt.

Vom Mono- und Dimethyläther stellte ich noch die Reduktionsprodukte dar, dann deren Acetyl- und Benzoylprodukte. Leider war es teilweise unmöglich, dieselben durch die Analyse zu bestätigen wegen zu grosser Zersetzlichkeit.

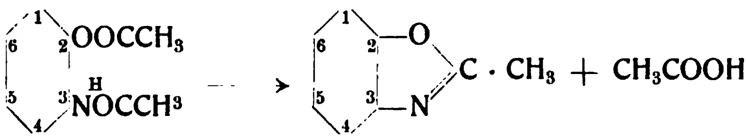
Interessant zeigt sich das Acetylprodukt des Monomethyldiamidohydrochinons deshalb, weil es beim Uebersättigen mit Alkali aus der Lösung kleine, gelbe Blättchen ausscheidet, die sich auch nach dem Ansäuern und Oxydation mit Chromsäure, Eisenchlorid oder salpetriger Säure bilden und sich als identisch erwiesen mit dem von Nietzki und Preusser dargestellten Diacetyldiamidochinon. Aus diesem Grunde stellte ich das Preussersche Produkt nochmals dar, um es mit dem von mir erhaltenen zu vergleichen. Beide Körper erhielt ich in prachtvollen Krystallen aus einem Gemisch von Nitrobenzol und Phenol. Sie stimmten in jeder Hinsicht überein, auch der von mir erhaltene Körper gab bei der

Digitized by Google

Reduktion ein Diacetyldiamidohydrochinon vom Schmelzpunkt 240°. Die Molekulargewichtsbestimmung liess auf die einfache Molekel schliessen.

Versuche, das Chinon in ein Oxym, Hydrazon oder Amidoguanidinderivat überzuführen, schlugen fehl. Hydrazin wirkt direkt reduzierend, ich erhielt das Diacetyldiamidohydrochinon, welches Nietzki und Preusser schon beschrieben hatten.

Endlich hoffte ich noch von den Acetylprodukten des Diamidohydrochinons ausgehend, zu Oxazolderivaten zu gelangen, denn beide Gruppen OH und NH_2 stehen zu einander in Orthostellung und die Oxazolbildung sollte nach dem Schema



vor sich gehen, doch ich erhielt bei der trockenen Destillation immer die Acetylprodukte als solche zurück.

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des 2, 6-Dinitrohydrochinons diente das Hydrochinon. Es wird aus dem Chinon durch Reduktion gewonnen, während früher das Arbutin durch Spaltung in Hydrochinon und Zucker zerlegt wurde. Das Hydrochinon führt man dann in

Diacetylhydrochinon[1] [2]

über. 100 gr Hydrochinon übergiesst man mit 300 gr Essigsäureanhydrid, gibt, um unregelmässiges Sieden zu verhindern, einige Siedesteinchen in die Lösung, setzt ein langes Glasrohr als Kühler auf und erhitzt auf einem Luftbad vorsichtig zum Sieden. Nach 20 Minuten setzt man, nachdem die Flüssigkeit etwas abgekühlt ist, ca. 5 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure hinzu und erhitzt nochmals 10 Minuten lang. Dann giesst man die etwas bräunlich gefärbte Lösung in feinem Strahle in einen mit 4 Liter Wasser gefüllten Stutzen unter tüchtigem Umrühren, lässt absitzen, trennt den Niederschlag von der Flüssigkeit und krystallisiert aus einem Alkohol-Wasser-Gemisch um oder trocknet direkt. Beim Krystallisieren scheidet sich das Diacetylhydrochinon in grossen glasigen Blättern ab. Schmelzpunkt 123°. Ausbeute entspricht der Theorie.

---

1) Nietzki, Annalen 215, 143.
2) Hesse, „ 200, 248.

Digitized by Google

Das Diacetylhydrochinon wird fein gepulvert und in Portionen von je 50 gr zur Darstellung von

Dinitrodiacetylhydrochinon

verwandt.

Dabei fand ich, dass die Ausbeuten sich erhöhten, wenn man bei niedrigerer Temperatur arbeitet, als dies Nietzki angegeben hat. Seinerzeit bekam man ja keine Salpetersäure 1,52 im Handel und gerade diese wirkt äusserst heftig nitrierend, sodass eine Mässigung der Reaktion durch starkes Kühlen sich als notwendig erweist.

350 gr konz. Salpetersäure 1,52 wurden in ein cylindrisches Glasgefäss gegeben und dieses in ein Kältegemisch gestellt. Durch einen gut funktionierenden Rührer wird die Säure tüchtig durchgearbeitet, dabei langsam, in kleinen Mengen das Diacethylhydrochinon eingetragen. Die Temperatur soll im Nitriergefäss nie über —7° steigen. (Die Reaktion scheint sogar bei noch viel niedrigerer Temperatur einzutreten. Ich kühlte die Salpetersäure bis auf —50° mit Alkohol, in welchem ich feste Kohlensäure verdunsten liess; beim Eintragen von Substanz stieg jedes Mal die Temperatur einige Grade.)

Das Eintragen wird nach einer Stunde beendet sein. Man giesst auf Eis (700 gr Eis, 1500 cm³ Wasser) wobei sich gelbe Flocken ausscheiden. Zum Schluss wird alles breiartig. Nach einer halben Stunde saugt man ab und wäscht solange mit Wasser nach, bis ein rein schwefelgelber Niederschlag zurückbleibt. Nach Abpressen zwischen Fliesspapier trocknet man auf Tontellern.

Die Eigenschaften des Körpers beschreibt Hesse, zur Bestimmung des Schmelzpunktes krystallisierte ich einen Teil einige Male aus Alkohol um. Derselbe lag bei 96°. Ausbeute 65 %.

Um das

Dinitrohydrochinon

zu erhalten muss das Diacetyldinitrohydrochinon verseift werden.

160 gr Diacetyldinitrohydrochinon reibt man in einem Mörser mit 500 gr konzentrierter Schwefelsäure zusammen,

Digitized by Google

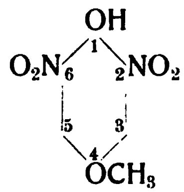
dabei tritt erst Lösung ein nach und nach scheidet sich aber ein Teil des gebildeten Dinitrohydrochinons wieder aus. Zur vollständigen Abscheidung giesst man in gewöhnliches Wasser, wobei der Körper krümelig krystallinisch herausfällt.

Er wird einige Male aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Beim Erkalten scheidet er sich in Nadeln, die bis 10 cm Länge erreichten, aus. Er krystallisiert mit $1^1/_2$ Krystallwasser. Beim Verwittern oder beim Trocknen auf dem Wasserbade nehmen die Krystalle eine schwefelgelbe Farbe an und zeigen dann den Schmelzpunkt 135—136°.

Der Körper färbt die Haut intensiv rot. Beim Behandeln mit Alkalien, Cyankalium und Rhodankalium geht die Farbe des gelösten Körpers erst in Rotbraun (Bildung des primären Salzes) dann in Blauviolett (sekundäres Salz) über und zwar tritt dieser Farbenumschlag nicht früher ein, als bis eine OH-Gruppe vollständig neutralisiert ist.

Die auf diese Weise erhaltenen Salzlösungen sind recht unbeständig. Von Blauviolett gehen sie rasch nach Schmutzigbraun über und es gelang mir nicht, irgendwelche krystallisierende Verbindungen daraus zu isolieren. Beim Ansäuern war der Geruch von salpetriger Säure deutlich wahrnehmbar.

Monomethyldinitrohydrochinon.



Anfangs wollte es mir gar nicht gelingen, diesen Körper in guten Ausbeuten zu erhalten, weil ein grosser Teil des Dinitrohydrochinons durch das Alkali der Reaktion entzogen wurde. Als ich aber das Lösungsgemisch von Dinitrohydrochinon und Dimethylsulfat in die ganz verdünnte Lauge eintrug, gelang es mir, gute Ausbeuten zu erhalten.

Digitized by Google

23 gr Dinitrohydrochinon + $1^1/_2$ aq. werden in 100 cm^3 Methylalkohol gelöst und 14 cm^3 Dimethylsulfat hinzugefügt. Andererseits gebe ich in eine gewöhnliche Literflasche 100 cm^3 $^2/_1$ norm. Kalilauge (113 gr pro 1000), verdünne noch mit 700 cm^3 Wasser und trage durch einen Trichter mit langem Hals die zuerst genannte Lösung ein, spanne auf die Schüttelmaschine und schüttle ca. 1 Stunde. Die grossen Wassermengen werden deshalb als nötig erachtet, weil sich sonst das Dikaliumsalz des Dinitrohydrochinons leicht ausscheiden könnte.

Während der Reaktion geht die blauviolette Lösung in purpurrot über und nach und nach scheiden sich rote Krystallblättchen ab; der Inhalt der Flasche färbt sich prächtig scharlachrot. Damit ist die Reaktion beendet; man saugt die Krystalle ab und erhält so fast reines Monomethyldinitrohydrochinonkalium.

Zur Reinigung krystallisiert man aus heissem Wasser, dem einige Tropfen Alkalilauge zugesetzt sind, um. Der Körper kommt dabei in langen, grünschillernden Nadeln, in der Durchsicht rot, aus der Lösung.

Das Kaliumsalz ist leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich. Das Natriumsalz löst sich leicht in Wasser und verdünntem Alkokol. Das Baryumsalz ist goldglänzend. Das Silbersalz besteht aus feinen Nadeln und ähnelt dem Kaliumsalz.

Alle Salze verpuffen explosionsartig beim Erhitzen unter Ausstossen eines gelben Dampfes.

Kaliumbestimmung.

I. 0,3061 gr Substanz gaben 0,1061 gr K_2SO_4.
II. 0,2136 gr „ „ 0,0744 gr K_2SO_4.

Kalium: Berechnet:	Gefunden: I.	II.
15,56 %	15,57 %	15,64 %.

Monomethyldinitrohydrochinon.

Löst man das Kaliumsalz in heissem Wasser und säuert mit Salzsäure an, so fällt in winzigen Nadeln ein gelber

Digitized by Google

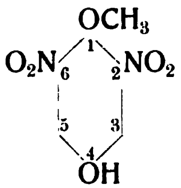
Niederschlag. Aus Alkohol wurde, anfangs unter Zusatz von Tierkohle, solange umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt konstant 102,5—103° zeigt. Der Körper besteht aus flachen, grünlichgelben Nadeln. In Alkalien löst er sich mit roter Farbe. Alle Präparatengläser färbt er intensiv rot und scheint er deshalb ein empfindliches Reagens für den Nachweis der Alkalität des Glases zu sein.

I. 0,1483 gr Substanz gaben bei 729,5 mm Barometerstand und 18° ein Volumen N von 17,8 cm^3.

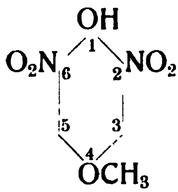
II. 0,1672 gr Substanz gaben 0,2395 gr CO_2 und 0,0435 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden: I.	Gefunden: II.
C = 39,2 %	—	39,06 %
H = 2,80 „	—	2,92 „
N = 13,10 „	13,28 %	—

Jetzt müsste die Frage erörtert werden, in welcher Stellung befindet sich die Methylgruppe? Steht dieselbe zwischen den beiden Nitrogruppen oder in Metastellung zu diesen?



oder

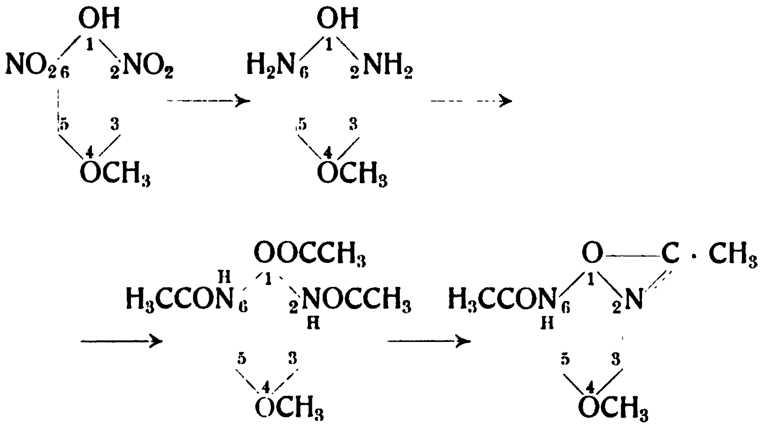


Aus dem Verhältnis der Stellung der Nitrogruppen zu den Hydroxylen kommt dem Hydroxyl in 1. Stellung ein negativerer Charakter zu. Diese Gruppe wird demnach bei der Methylierung sein Alkali fester halten als das in 4. Stellung, dementsprechend wird der Wasserstoff der 4. OH-Gruppe sich leichter durch den Methylrest ersetzen lassen.

Den Beweis hiefür gedachte ich noch rein chemisch zu führen, indem ich den Nitrokörper zum Amin reduzierte, dieses acyliere und dann der trocknen Destillation unterwarf.

Digitized by Google

Dadurch hoffte ich zu Oxazolen zu gelangen, doch bekam ich hierbei die Acetylderivate als solche zurück.



In den Mon. der Ak. der Wiss. II. beschreiben Benedikt und Wesselsky schon einen Methyläther des Monomethyldinitrohydrochinons durch Nitrieren von Monomethylhydrochinon in ätherischer Lösung. Da ich keine genaueren Angaben finden konnte, wiederholte ich den Versuch um den erhaltenen Körper mit dem von mir dargestellten zu vergleichen auf folgende Weise:

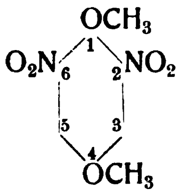
12,6 gr Monomethylhydrochinon löste ich in 200 cm^3 gewöhnlichen Aether und stellte in ein Kältegemisch. Durch einen Tropftrichter liess ich 42 cm^3 Salpetersäure = 63 gr spez. Gew. 1,49 (Sekunde 2 Tropfen) zufliessen. Die gelbe Farbe des Nitrirgemisches nahm an Dunkelheit immer mehr zu und plötzlich begann die Abscheidung gelber Nadeln, die rasch abgesaugt und mit Aether einige Male nachgespült wurden. Nach öfterem Umkrystallisieren zeigte der Körper den Schmelzpunkt von 101° und alle Eigenschaften des von mir dargestellten Hydrochinons, so dass an einer Uebereinstimmung wohl nicht zu zweifeln ist.

Versuche, auf diese Weise mit Salpetersäure 1,3, 1,4 und 1,52 zu nitrieren, misslangen.

2

Digitized by Google

Dimethyldinitrohydrochinon.



Zur Darstellung dieses Körpers ging ich vom Silbersalz des Monomethyldinitrohydrochinons aus, weil bei Methylierung mit Dimethylsulfat kein Erfolg erzielt wurde.

Darstellung des Silbersalzes.

5 gr Monomethyldinitrohydrochinon werden in 50 cm³ Methylalkohol gelöst und diese Lösung in 12,5 cm $^2/_1$ norm. NaOH und 100 cm³ Wasser eingetragen. Durch Erwärmen bringt man das teilweise ausgeschiedene Phenolat wieder in Lösung. Hiezu gibt man 4 gr salpetersaures Silber in 80 cm³ Wasser, wobei sich das Silbersalz in kleinen grünschillernden Nadeln ausscheidet; dieselben werden durch Absaugen von der Lösung getrennt, mit Alkohol und Aether nachgewaschen und getrocknet. Zerrieben geben sie ein bordeauxrotes Pulver.

In ein Einschlussrohr gibt man 25 cm Benzol, das feingepulverte Silbersalz und 3,5 gr Jodmethyl, schmilzt das Rohr zu und erhitzt im Schiessofen auf 180° während 4 Stunden. Der Inhalt der Röhre hat nach dem Erkalten ein hellgelbfarbiges Aussehen. Unter Zusatz weiterer 25 cm³ Benzol löste ich alles aus der Röhre, erhitzte zum Sieden und filtrierte vom ausgeschiedenen Jodsilber ab, verdunstete das Benzol und krystallisierte aus Alkohol um, oder verdünne die Benzollösung direkt mit Ligroin, wobei sich lange, dünne, schwach gelblich gefärbte Nadeln ausschieden. Diese Nadeln, der Dimethyläther, sind löslich in Methyl und Aethylalkohol, Benzol, Aether, fast unlöslich in Ligroin, kaltem und heissem Wasser. Auf Zusatz von Alkali tritt keine Rotfärbung ein, erst bei längerem Kochen zeigt sich eine stärker werdende Rötung.

Digitized by Google

Der Körper bildet sich als Nebenprodukt in geringen Mengen bei der Darstellung des Monomethyläthers, dann beim Kochen des Silbersalzes in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl- oder Dimethylsulfat am Rückflusskühler, doch in mässiger Ausbeute.

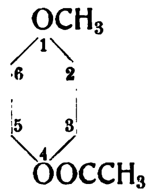
Der Körper schmilzt bei 112°.

I. 0,1633 gr Substanz ergaben bei 738 mm Barometerstand und 16,5° ein Volum N von 17,8 cm³.

II. 0,2108 gr Substanz ergaben 0,3250 gr CO_2 und 0,0682 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden: I.	Gefunden: II.
C = 42,1 %	—	42,04 %
H = 3,50 „	—	3,63 „
N = 12,30 „	12,3 %	—

Acetylmonomethylhydrochinon.



6 gr Monomethylhydrochinon erhitzte ich mit 6 gr Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückflusskühler unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat, dann in Wasser gegossen schied sich ein hellbraunes Oel ab. Der Körper wurde mit verdünnter Sodalösung gewaschen, dann mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet und das restierende Oel der Destillation im Vakuum unterworfen. Nach dreimaliger Destillation ging ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel über, das zu schönen durchsichtigen Krystallen erstarrte.

1. Destillation

Oelbadtemp.	Kolbentemp.	Druck	Art des Destillates
70°	42°	13 mm	Vorl. Essigsäure + H_2O.
190°	128°	13 mm	Acetylkörper.

Digitized by Google

2. Destillation

Oelbadtemp.	Kolbentemp.	Druck	Art des Destillates
190°	126—127°	13 mm	Einige Tropfen Vorlauf.
193°	128°	13 mm	Bis zum letzten Tropfen Acetylprod.

3. Destillation

193°	128°	13 mm	reines Acetylprod.

Der Körper ist löslich in Alkohol und Aether, nicht löslich in Wasser.

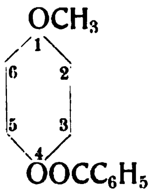
Sein Schmelzpunkt lag bei 31°.

Den Siedepunkt des Körpers bestimmte ich nach der Methode von Schleiermacher[1]) und fand denselben bei 760 mm bei 245°.

0,1399 gr Substanz ergaben 0,3327 gr CO_2 und 0,0777 gr H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	= 65,06 %	64,86 %
H	= 6,02 „	6,21 „

Monobenzoyl-monomethylhydrochinon.



Diesen Körper stellte ich in der Absicht her, auf leichte Weise zum Monomethylhydrochinon zu kommen, denn die von Hlasiwetz und Habermann[2]), O Hesse[3]), endlich von Ullmann und Wenner[4]) angegebenen Methoden zeichnen sich alle nicht durch gute Ausbeuten aus. Deshalb versuchte ich vom Monobenzoylhydrochinon von Witt und Johnson[5]) ausgehend, durch Methylieren zum Monomethylbenzoylhydrochinon zu gelangen. Die von beiden Forschern angegebenen

1) Berichte 24, 944.
2) Annalen 177. 338.
3) „ 200. 254.
4) Berichte 33, 2476. Chem. Centralbl. 1900 II, 914.
5) „ 26, 1908.

Digitized by Google

Ausbeuten sind gute. 110 gr Hydrochinon liefern 120—130 gr reines Benzoylprodukt.

5,4 gr Monobenzoat löste ich unter Zusatz von 5 gr Soda in 200 cm^3 Wasser, gab 3,5 gr Dimethylsulfat hinzu und schüttelte kräftig durch. Die Färbung der Lösung bräunt sich hiebei und es scheiden sich Krystallblättchen aus. Das Dimethylsulfat war verschwunden. Die Krystalle, öfters aus Methylalkohol umkrystallisiert, zeigten den Schmelzpunkt 86,5°. Beim Verseifen des Körpers mit alkoholischer Kalilauge erhielt ich das Monomethylhydrochinon vom Schmelzpunkt 53°.

Die Analyse ergab:

0,1131 gr Substanz = 0,2805 gr CO_2 und 0,0653 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 67,74 %	67,64 %
H = 6,4 „	6,47 „

Das Benzoylhydrochinon:

0,1612 gr Substanz = 0,4307 gr CO_2 und 0,0661 gr H_2O.

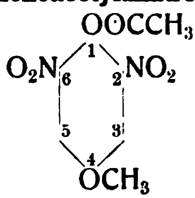
Berechnet:	Gefunden:
C = 72,90 %	72,87 %
H = 4,67 „	4,58 „

Das Monomethylmonobenzoylhydrochinon ergab:

0,1664 gr gaben 0,4489 gr CO_2 und 0,0804 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
73,69 % C	73,57 %
5,26 „ H	5,37 „

Monomethyl-monoacetyldinitrohydrochinon.



5 gr Monomethyldinitrohydrochinon und 20 gr Essigsäureanhydrid werden mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Der Ueberschuss von Essigsäure bezw. Essigsäureanhydrid wird ab-

Digitized by Google

destilliert, der Rückstand in Wasser gegossen. Es scheidet sich eine bräunlich ölige Masse ab, die nach und nach krystallinisch erstarrt. Nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte der Schmelzpunkt 108,5°. Der Körper krystallisiert aus Methylalkohol in Rhomboedern; dieselben sind leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Essigäther, Chloroform und Benzol. Unlöslich in Wasser und Ligroin.

I. a) 0,2143 gr Substanz gaben bei 731 mm Barometerstand und 20,5° ein Volum N von 22,1 cm^3.

b) 0,1777 gr Substanz gaben bei 732 mm Barometerstand und 19,5° ein Volum N von 17,9 cm^3.

II. 0,2587 gr Substanz gaben 0,4028 gr CO_2 und 0,0657 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden: I.		II.
C = 42,19 %	—		42,46 %
H = 3,12 „	—		2,85 „
N = 10,94 „	11,30 %	11,11 %	—

Reduktion des Monomethyldinitrohydrochinon zu Monomethyldiamidohydrochinon.

Die Reduktion des Nitrokörpers geschieht am besten mit Zinnchlorür. In einem Rundkolben gibt man ein Gemisch von drei Teilen konzentrierter Salzsäure und einem Teil Zinnchlorür, setzt granuliertes Zinn zu und trägt in das kalte Gemisch die fein gepulverte Substanz ein. Man wartet mit einem neuen Zusatz jedesmal solange, bis die gelbe Lösung farblos geworden ist. Sollte sich das Reduktionsgemisch zu stark erwärmen, so kühlt man mit Wasser.

Ueber Nacht liess ich stehen und filtrierte am nächsten Tage durch ein Filter von Wollmousselin. Die Lösung war hellbraun gefärbt. Es gelang mir nicht, ein Zinndoppelsalz des Körpers zu erhalten, weder beim Einleiten von Salzsäuregas in die gekühlte Lösung, noch beim Eindampfen im Vakuum. Beim Erkalten wurde die konzentrierte Lösung einfach fest. Das Zinn wurde deshalb nach starkem Verdünnen mit Wasser durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die nach dem Filtrieren resultierende wasserklare Lösung wurde

Digitized by Google

im Vakuum unter Einleiten von Kohlensäure zur Trockne verdampft; die immer konzentrierter werdende Lösung schied weisse feine Nadeln aus und nach vollständiger Vertreibung des Wassers blieb ein weisser Krystallbrei, den ich in eine flache Porzellanschale fliessen liess und zum Trocknen auf Ton strich. Dabei färbte sich der Körper rötlich und bei längerem Stehen geht er in Braun über. Das jedenfalls vorliegende salzsaure Salz liess sich aus Eisessig umkrystallisieren. Es kam in rötlichen Blättchen aus diesem Lösungsmittel.

Uebereinstimmende Analysenresultate konnte ich nicht erhalten. Immer fand ich zu viel C und H, aber zu wenig Chlor, was ja auch durch die leichte Zersetzlichkeit des Körpers sich erklären lässt.

Die freie Base selbst zu fassen, gelingt nicht, da sie äusserst unbeständig sich sofort oxydiert. Sie zeigt dabei eine blaugrüne Farbe, welche sofort in ein schmutziges Braun übergeht. Auch konnte ich kein Platindoppelsalz erhalten.

Zur Charakterisierung des Körpers stellte ich das

Acetylprodukt

dar und zwar geschieht dies am besten auf folgende Art: In einer Reibschale mischt man innig das aus Eisessig umkrystallisierte Salz mit Natriumacetat zu gleichen Teilen, gibt zwei Teile Essigsäureanhydrid hinzu, wobei sofort heftige Reaktion eintritt und erwärmt noch 10 Minuten auf dem Wasserbade. Nach dem Abdestillieren des Anhydrids und der Essigsäure giesst man in Wasser, wobei sich ein braunes Oel abscheidet, das bald krystallinisch erstarrt. Die Ausscheidung der Krystalle nimmt zu, wenn man über Nacht stehen lässt.

Der Körper wurde erst unter Zusatz von Tierkohle, dann aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert, wobei er in Rhomboedern ausfällt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 168°.

Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Aether, Eisessig und Benzol. Schwer löslich zeigt er sich in Ligroin und Wasser.

Digitized by Google

I. a) 0,2499 gr Substanz gaben bei 744 mm Barometerstand und 23° ein Volum N von 18,5 cm^3.

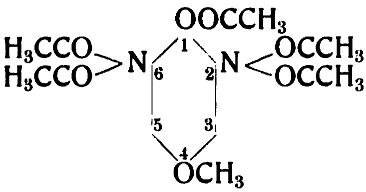
b) 0,2010 gr Substanz gaben bei 745,6 mm und 23° ein Volum N von 14,8 cm^3.

II. a) 0,1820 gr Substanz gaben 0,3750 gr CO_2 u. 0,0939 gr H_2O.

b) 0,1763 gr „ „ 0,3650 gr CO_2 u. 0,0917 gr H_2O.

Berechnet:		Gefunden:			
		I.		II.	
		a)	b)	a)	b)
C =	56,04 %	—	—	56,19 %,	56,40 %
H =	5,49 „	—	—	5,78 „	5,84 „
N =	7,69 „	8,14 %,	8,16 %	—	—

Demnach scheint der Körper das Pentacetylprodukt zu sein. An den Aminogruppen finden sich 2 Acetylgruppen, welcher Fall nicht vereinzelt dasteht [1]). Ihm kommt nachstehende Formel zu:

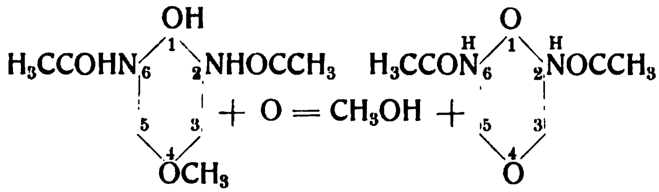


Um das Verhalten des Körpers näher zu untersuchen, behandelte ich denselben mit Alkali in der Wärme, wobei er sich mit dunkelolivbrauner Farbe löste. Ich glaubte dadurch den Körper verseift zu haben und beim Versuch, den Körper in salzsaurer Lösung zu diazotieren, fiel ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Die salpetrige Säure schien hier oxydierend zu wirken, denn mit anderen Oxydationsmitteln wie Eisenchlorid, Chromsäure, Kaliumpermanganat erhielt ich denselben Körper in saurer Lösung. Beim Stehenlassen der alkalischen Lösung schieden sich an der Oberfläche ebenfalls diese goldgelben Blättchen ab, und leitet man Luft hindurch, so wurde die Abscheidung beschleunigt.

1) Henrich. Berichte 35, 1475.

Digitized by Google

Erst konnte man annehmen, ein dem Cedriret[1]) ähnlichen Körper vor sich zu haben, doch seine Eigenschaften waren dem von Nietzki und Preusser[2]) dargestellten Diacetyldiamidochinon so gleichend, dass wohl derselbe Körper vorlag, indem die Methylgruppe einfach wegoxydiert wird und durch Oxydation in das Chinon übergeht.



Der Körper löst sich nicht in gewöhnlichen Solventien, ist schwer löslich in Eisessig, Pyridin, Chinolin, mässig löslich in Phenol, Nitrobenzol, Amylbenzoat, Benzaldehyd. In Anilin löst er sich mit violettroter Farbe, fällt aber beim Ansäuern nicht wieder heraus. Es bleibt eine rote Lösung, die sich auf Zusatz von Zinnchlorür entfärbt.

Preusser[3]) beschreibt diesen Körper schon näher und gibt ihm die Formel $C_6H_2O(NHC_2H_3O)_2C_6H_5N$. Ein Chinonsauerstoff wäre demnach durch Anilin ersetzt, doch stimmen die Analysen nicht ganz mit der Theorie überein. Das Diacetyldiamidochinon stellte ich mir in grösseren Mengen her, indem ich das Reaktionspropukt bei der Acetylierung einfach in Wasser goss, alkalisch machte, dann wieder ansäuerte und solange vorsichtig Eisenchloridlösung zusetzte, bis kein Niederschlag mehr ausfiel. Diesen krystallisierte ich aus einem Gemisch von zwei Teilen Phenol und einem Teil Nitrobenzol als Lösungsmittel um. Dabei scheidet sich der Körper in goldglänzenden Krystallblättchen aus, die keinen Schmelzpunkt zeigten, sondern bei 268° unter Zersetzung schwarz wurden.

---

1) Hofmann, Berichte XI, 335.
2) Berichte XIX, 2249. S. auch Bamberger Berichte XVI, 2400.
3) Inaug.-Diss. Basel 1887.

Digitized by Google

Die Stickstoffbestimmungen ergaben:

I. a) 0,1812 gr Subst. bei 743,6 mm u. 23° = 21,3 cm^3N
b) 0,1900 gr „ „ 743, „ „ 23° = 22,2 cm^3N
c) 0,1588 gr „ „ 740, „ „ 18° = 18,10 cm^3N

II. a) 0,1486 gr Subst. ergab 0,2952 grCO_2 u. 0,0632 grH_2O
b) 0,2328 gr „ „ 0,4611 grCO_2 u. 0,0997 grH_2O

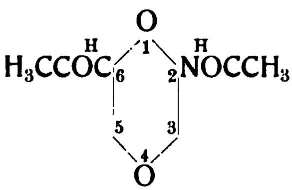
	Berechnet:	Gefunden: I. a)	I. b)	I. c)	II. a)	II. b)
C	= 54,05 %	—	—	—	54,15 %	54,02 %
H	= 4,5 „	—	—	—	4,77 „	4,81 „
N	= 12,65 „	12,90 %	12,87 %	12,81 %	—	—

Zum Vergleich beider Körper stellte ich mir nochmals das Diacetyldiamidochinon von Preusser dar. Auch dieses zeigt die angegebenen Lösungsverhältnisse und wurde aus Phenol und Nitrobenzol umkrystallisiert.

Mit beiden Chinonen machte ich eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode. (Man vergleiche mit III. Teil dieser Arbeit.) Die erste Bestimmung im Beckmannschen Apparat[1]) die zweite in dem von mir abgeänderten.

Konst. für cm^3	Angew. Substanz	Lösungsmittel	cm^3Lösung:	Siedepunktserhöhung	Mol. Gew. gefunden	Mol. Gew. berechnet
32,2°	0,1261	Phenol	19,7	0,096	214,7	222,
	0,1261	„	21,0	0,092	210,	
	0,1261	„	22,8	0,086	207,	
32,2	0,1516	„	18,52	0,125	210,8	222,

Das Diacetyldiamidochinon ist demnach keine Doppelmolekel, sondern das einfache Chinon folgender Formel



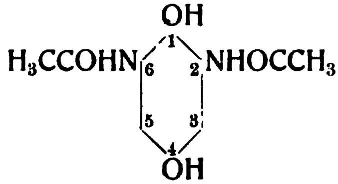
1) Zeitschrift f. phys. Chemie 40. 129.

Digitized by Google

wie Nietzki und Preusser schon bewiesen und durch die Mol.-Gewichtsbestimmung bestätigt wird.

Von dem Chinon versuchte ich Derivate darzustellen, wie Oxyme, Hydrazone etc.; leider schlugen diese Versuche fehl bis auf die Kondensation mit Hydrazin. Dieses bildete aber kein Hydrazon, sondern reduzierte das Chinon zum Hydrochinon.

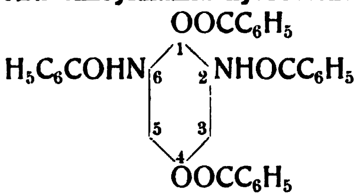
Diacetyldiamidohydrochinon.



2,2 gr Diacetyldiamidochinon werden in 25 cm^3 Eisessig suspendiert und 1,1 gr Phenylhydrazin hinzugegeben. Es tritt Reaktion ein und unter Stickstoffentwicklung geht der Körper in Lösung. Nach kurzem Aufkochen filtriere ich ab. Im Filtrat scheiden sich schwach gefärbte Nadeln aus. Sie lösen sich heiss in Eisessig, Alkohol und Wasser. Nach öfterem Umkrystallisieren erhielt ich weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 240°, also denselben, den Nietzki und Preusser für das von ihnen zuerst dargestellte Diacetyldiamidohydrochinon angegeben hatten. Wie dieses oxydiert sich auch obengenannter Körper in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid, es kommen die beschriebenen gelben Blättchen zum Vorschein.

Ich versuchte noch die Benzoylierung des Diamidohydrochinons, um dann durch alkalische Luftoxydation das Dibenzoyldiamidochinon zu erhalten.

Tetrabenzoyldiamidohydrochinon.



2 gr salzs. Diamidohydrochinon wurden mit 12 gr Benzoylchlorid versetzt und erhitzt. Dabei färbt sich das

Digitized by Google

Reaktionsgemisch dunkel und Ströme von Salzsäure entweichen aus dem aufgesetzten Rückflussrohr. Das Erhitzen wird solange fortgesetzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Zu der etwas erkalteten Lösung setze ich nachdem sie $^3/_4$ Stunden gekocht hatte, Alkohol, wobei jedes Mal noch Aufwallung eintritt. Bei Vermehrung des Alkoholzusatzes schieden sich weisse feine Nadeln aus; sie lösen sich schwer in Alkohol, Aether und Wasser, leicht aber in heissem Eisessig, Essigäther und Chloroform; in Benzol und Ligroin ist der Körper schwer löslich.

Nach öfterem Umkrystallisieren aus Chloroform, dem etwas Ligroin beigesetzt war, zeigte der Körper den Schmelzpunkt von 231°.

Die Analyse ergab:

I. 0,1633 gr Subst. gaben 0,4388 gr CO_2 u. 0,0757 gr H_2O.

II. 0,1945 gr Substanz gaben bei 717 mm Barometerstand und 17° ein Volum N von 9,4 cm^3

Berechnet:		Gefunden: I.	Gefunden: II.
C	= 73,38 %	73,29 %	—
H	= 4,32 „	5,19 „	—
N	= 5,04 „	—	5,29 %

III. 0,1748 gr Subst. gaben 0,4692 gr CO_2 u. 0,0700 gr H_2O.

Gefunden: 73,21 % C und 4,49 % H.

Beim Lösen in Alkali, Ansäuern und Behandeln mit Eisenchlorid bekam ich kein Chinon, liess ich aber die alkalische Lösung an der Luft stehen, so schied sich ein ganz feiner Niederschlag von kleinen, gelben Nadeln ab, die aber in zu geringer Menge erhalten wurden, um eine Analyse damit auszuführen.

Benzoylprodukt des Monomethyldiamidohydrochinons.

0,5 gr Monomethyldiamidohydrochinon (salzsaures Salz) erhitzte ich mit 2,5 gr Benzoylchlorid, bis alles in Lösung gegangen war. Dabei entweicht HCl-Gas. Beim Erkalten und Verdünnen mit etwas Alkohol krystallisiert eine gelbe Masse aus, die mit Alkohol gewaschen und auf Tonteller getrocknet wurde. Aus Eisessig, bezw. Essigsäure wurden sie

Digitized by Google

in der Weise umkrystallisiert, dass ich erst heiss in Eisessig löste, dann Wasser bis zur schwachen Trübung zusetzte, wieder erhitzte und dann filtrierte. Es scheiden sich fast farblose Nadeln aus, die den Schmelzpunkt von 236° zeigten.

Die Analyse, die nur mit 0,0861 gr ausgeführt werden konnte, gab 0,2266 gr CO_2 und 0,0405 gr H_2O.

	Gefunden:	Berechnet:
C	= 71,75%	72,10%
H	= 5,23 „	4,72 „

Stimmen die Zahlen nicht, so sind die anderen Benzoylprodukte doch ausgeschlossen, da sie viel weniger Kohlenstoff enthalten.

Beim Versuch, Diacetyldiamidochinon zu bromieren, kam ich zu einem schwarzbraunen, krystallinischen Körper. Ich verfuhr dabei wie folgt: 15 gr Diacetyldiamidochinon wurden mit 2,5 gr Brom versetzt. Dabei tritt Erwärmung ein. Dann gab ich noch 10 cm^3 konz. Schwefelsäure zu und erwärmte bis zur vollständigen Lösung auf dem Wasserbade bei 40°. Hierauf wurde in Eiswasser gegossen, aus welchem die braunschwarzen Nadeln sich abschieden, die abgesaugt und auf Ton getrocknet wurden.

Der Körper löst sich leicht in heissem Methyl- und Aethylalkohol, Eisessig, Pyridin, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwer in Wasser, Aether, Ligroin, Chloroform, Essigäther. In Schwefelsäure löst er sich mit blauvioletter Farbe und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Das Dimethyldinitrohydrochinon reduzierte ich ebenfalls und kam zu weissen Nadeln, die ich aber nicht weiter untersuchte, ebenso das Acetylprodukt hievon. Der erste Körper ist ebenso zersetzlich wie Monomethyldiamidohydrochinon.

Digitized by Google

II.

p-Amidothiophenol und einige Derivate.

Vorliegender Teil der Arbeit wurde unternommen, um den Aufbau der Schwefelfarbstoffe oder Sulfinfarbstoffe kennen zu lernen. Diese jetzt in der Technik in grossem Masstab dargestellten Farbstoffe gewinnt man auf die einfache Weise des Zusammenschmelzens aller möglichen organischen aromatischen Verbindungen mit Schwefel und Schwefelnatrium, oder Schwefel allein, wobei die Temperatur der Schmelze betreffs Nüancierung sehr in Betracht kommt. Die Mühe einer weiteren Reinigung macht man sich dabei gewöhnlich nicht, sondern die erstarrte Schmelze wird zerstossen und gemahlen und sogleich zum Färben verwendet. Die Farbstoffe zeigen nicht die ganze Farbenskala, hauptsächlich fehlen die roten Töne.

Cachou de Laval war der erste dieser Art dargestellte Farbstoff. Er wurde durch Schmelzen von organischen Substanzen (Kleie, Sägspäne, org. Abfallprodukte) mit Schwefelnatrium erhalten. Epochemachend war aber erst die Einführung des Vidalschwarz, welches aus p-Amidophenol erhalten wurde. Jetzt kommen wöchentlich fast zwei Patente über Schwefelfarbstoff-Darstellungsmethoden heraus, so sehr nimmt diese Körperklasse das allgemeine Interesse in Anspruch.

Das Diphenylamin und seine Derivate spielen bei der Darstellung eine grosse Rolle, ja gerade die wichtigsten Sulfinfarben leiten sich von einfachen Diphenylaminen ab,

Digitized by Google

so des Immedialschwarz von p-oxy-o-p-Dinitrodiphenylamin, dann das Immedialreinblau und die Thiogenblau's.

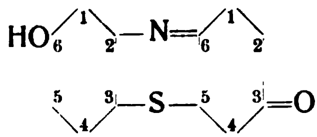
Die Schwefelfarbstoffe sind sämtlich substantive Farbstoffe, d. h. sie färben die Faser, ausschliesslich pflanzlichen Ursprungs ohne Zusatz von Beizen. Man bringt sie in Lösung durch Schwefelnatrium oder Aetzalkalien und färbt im heissen Schwefelnatriumbad unter Zusatz von Kochsalz oder Glaubersalz.

Schwefelnatrium, sowie auch andere alkalische Reduktionsmittel, z. B. Hydrosulfit, reduzieren die Schwefelfarbstoffe zu Leukoverbindungen und als solche gehen sie in Lösung ähnlich dem Indigweiss bei der Reduktion des Indigos. In solchen Lösungen wird dann die Baumwolle gefärbt und an die Luft gebracht, wobei Oxydation zum ursprünglichen Farbstoff eintritt und zwar im allgemeinen viel rascher als beim „Vergrünen" des Indigoweiss.

Die Echtheit dieser Färbung ist eine gute und wird noch erhöht durch Nachbehandlung mit Kaliumbichromat, Kupfer oder Eisensalzen.

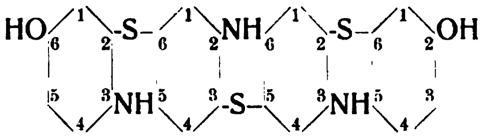
Es gelang mir nicht, krystallisierende Derivate von Schwefelfarbstoffen zu erhalten, die es ermöglicht hätten, empirische oder Strukturformeln aufzustellen, ich kam nur zu einigen geschwefelten Verbindungen, die ich im experimentellen Teil beschreiben werde. Trotzdem wird es aber von Interesse sein, in kurzem Umriss das anzugeben, was sich in Bezug auf Konstitution in der Literatur zerstreut vorfindet. Es sind dies wohl nur Wahrscheinlichkeitsformeln, denn solange eben keine krystallisierenden Verbindungen erhalten werden, solange fehlt diesen Formeln die wissenschaftliche Grundlage.

So glaubte Vidal bei seinem Noir Vidal, welches durch Einwirkung von Schwefel auf ein Gemisch von p-Amidophenol und Hydrochinon entsteht, gäbe zuerst Thionol

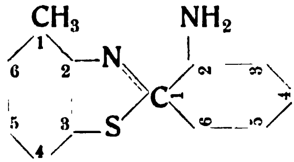


Digitized by Google

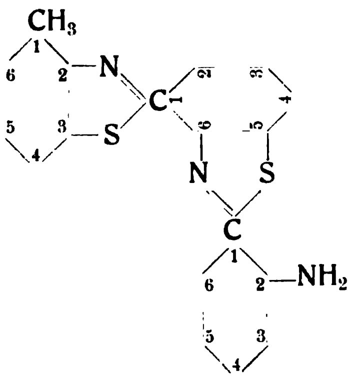
und dieses gehe unter Wiederholung des Vorgangs an derselben Molekel weiter, sodass er zu folgendem Schema kam.



Beim Primulin spielt sich ein ähnlicher Vorgang ab. Erhitzt man Thiotoluidin mit Schwefel, so erhält man Dehydrothiotoluidin



und dieses geht durch weiteres Erhitzen mit Schwefel und Thiotoluidin in die zusammengesetzte Molekel:



über.

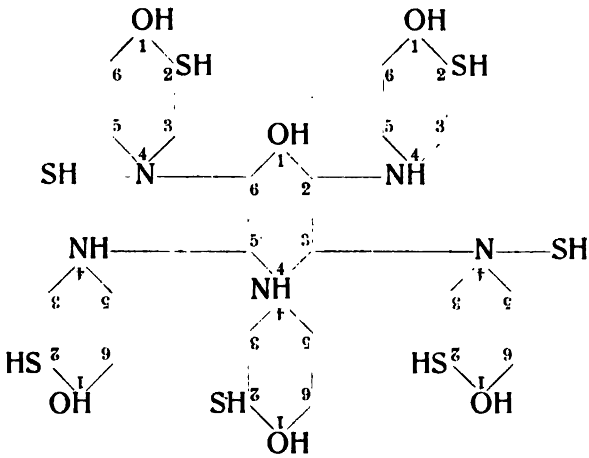
Nimmt Vidal eine Thiazinbindung an, ähnlich wie beim Methylenblau, so kontrastiert damit sehr die von Geigy[1]), Basel, aufgestellte Formel eines Leukokörpers, welchen genannte Firma durch kurzes Erhitzen von p-Amidophenol mit Oxyazobenzol und S erhielt, wobei viel Ammoniak entweicht. Den nicht krystallisierenden Körper reinigte man durch Umfällen. Es wird folgende Formel angegeben:

1) D.R.P. 122850.

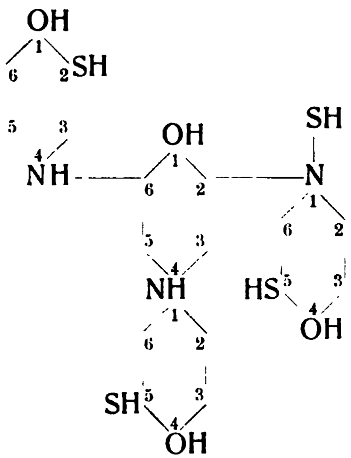
Digitized by Google

$$4\,C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + 2\,C_6H_5N = NC_6H_4OH + 7\,S$$
$$= NH_3 + C_6H_5NH_2 + C_{31}H_{31}N_5S_7O_6.$$

Die entsprechende Strukturformel soll folgende sein



Auch dem durch Schmelzen von p-Amidophenol und Schwefel entstehenden Leukokörper geben sie folgende wahrscheinliche Formel:

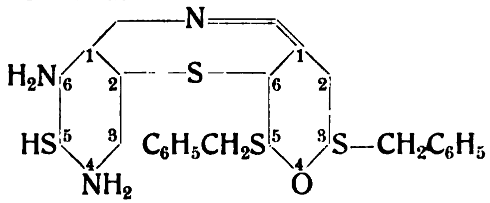


Daran anknüpfend nehmen sie noch weitergehende Umwandlungen an und kommen zur Bildung von Piazthiolen und Oxazinresten.

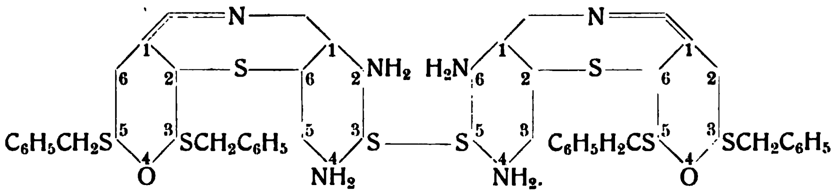
Digitized by Google

Die Farbwerke von Friedrich Bayer in Elberfeld[1]) stellten ebenfalls Konstitutionsformeln auf, in den wie bei Geigy freie Thiophenolgruppen enthalten sind, aber auch thiazinartige Ringe vorkommen. Die Existenz von SH-Gruppen wurde deshalb angenommen, da Alkyl-, bezw. Alphylsubstitutionsprodukte leicht herstellbar sind. Sie benzoylierten den aus der Rohschmelze von p-oxy-o^1p^1-Dinitrodiphenylamin gewonnenen Leukokörper und kamen zu einem indigoähnlichen Produkt, aus welchem durch fraktioniertes Auslaugen zunächst mit Schwefelkohlenstoff, dann mit Chloroform und schliesslich mit einer Mischung von Chloroform und Phenol drei Körper isoliert werden konnten, die für nötig rein erachtet wurden, um sie zu analysieren.

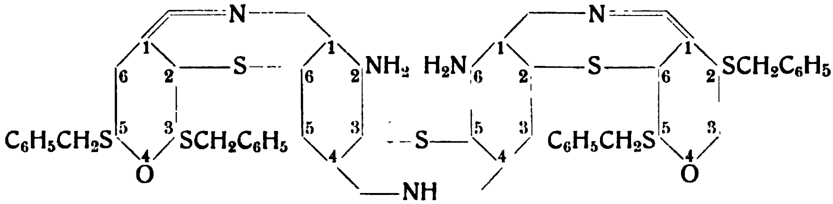
Dem einfachsten dieser Körper legte man folgende wahrscheinliche Formel zu:



und die in Schwefelkohlenstoff leicht lösliche Substanz soll möglicherweise das Disulfid obigen Körpers sein.



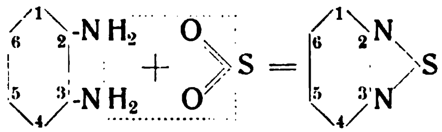
Die wahrscheinliche Formel des in Chloroform und Phenol löslichen Anteils wird wie folgt angenommen:



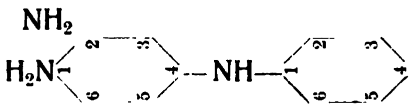
1) D.R.P. 131758.

Digitized by Google

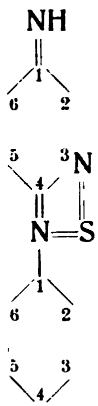
Auch auf andere Weise gelangte man zu Schwefelfarbstoffen. Man operierte nicht mit Schwefel und Schwefelnatrium, sondern mit schwefliger Säure. So stellte Reis[1]), analog dem gewöhnlichen Piazthiole aus o-Phenylendiamin und schwefliger Säure aus dem



Kondensationsprodukt von Anilin und Dinitrochlorbenzol das Reduktionsprodukt dieses Körpers dar.



Dieses wurde mit schwefliger Säure auf 180—190° erhitzt, wobei sich Wasser abspaltet und ein schwarzer Körper resultiert von folgender wahrscheinlicher Formel:



Er ist in Schwefelnatrium mit grünschwarzer Farbe löslich, färbt ungebeizte Baumwolle schwarz und lässt sich reduzieren.

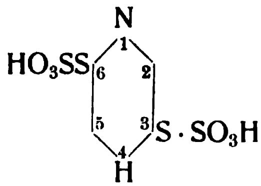
---

1) Mitteilung im comité de chimie de la société industrielle de Mühlhouse.

Digitized by Google

Das Kondensationsprodukt von p-Amidophenol und Chlordinitrobenzol bildet, reduziert, nach dieser Arbeitsweise ebenfalls einen schwarzen Schwefelfarbstoff.

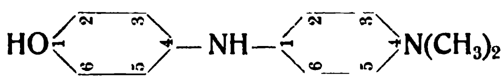
Ein anderes Verfahren, welches nach anderer Richtung hin Spekulationen aufkommen lässt, beruht nach D.R.P. 120560 darauf, dass man Vertreter einer neuen, bisher technisch nicht verwendeten Körperklasse herstellt, in denen p-substituierte Benzolderivate wie p-Phenylendiamin, p-Amidophenol, Nitrosophenol und Nitrosodimethylanilin bei Gegenwart von 2 Molekeln Thioschwefelsäure mit 2 Atomen Sauerstoff oxydiert werden. Hierauf wird das gebildete Zwischenprodukt mit einem Diamin- oder Amidophenol der gemeinschaftlichen Oxydation unterworfen. Das nun erhaltene Produkt wird in saurer Lösung erhitzt und so in den Farbstoff umgewandelt. In erster Linie bilden sich Körper folgender Konstitution:



nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4(NH_2)_2 + 2\ H_2S_2O_3 + 20 =$$
$$= C_6H_2(NH_2)_2(S_2O_3H)_2 + 2\ H_2O.$$

Die Salze dieser Verbindung sind krystallisiert erhalten worden und wurden analysiert. Auch die mineralsauren Salze sind krystallinisch. Die weiteren Vorgänge bedürfen jedoch noch der Erklärung. Die einzige, wirklich krystallinische Form, in welcher man Schwefelfarbstoffe erhalten hat, ist wohl die, p-Dialkylamido-p^1-oxydiphenylamin[1]):



mit Bisulfiten zu behandeln, wodurch sie in wasserlösliche Verbindungen übergehen. Zugleich soll dabei eine Trennung von Verunreinigungen erzielt werden.

1) D.R.P. 134947. Friedlander VI, 636.

Digitized by Google

Die Bisulfitverbindung des reinen Blau's krystallisiert in gelblich gefärbten Nadeln. Durch Zusatz von Natronlauge zu der Lösung erhält man den Farbstoff als solchen zurück. Die Analyse gibt Zahlen, welche zu der empirischen Formel annähernd stimmten.

$$C_{14}H_{12}N_2S_3O_4 + NaHSO_3 + 2\ H_2O.$$

Ausserdem ist diese Verbindung deshalb interessant, weil sie die ungemein wertvolle Eigenschaft besitzt, auch auf Wolle im sauren Bade zu färben.

In dieser Hinsicht, Schwefelfarbstoffe zu reinigen oder krystallisiert zu erhalten, machte ich viele Versuche. So glaubte ich, das Immedialblau, welches ich mir darstellte, indem ich p-Amidphenol mit Chlornitrobenzol kondensierte, dann reduzierte und mit Schwefelnatrium schmolz, durch öfteres Ueberführen in die Leukoverbindung und nachheriges Oxydieren als reinen Farbstoff zu erhalten. Ich erhielt keine Resultate. Später gedachte ich das Thiogenblau, entstanden aus dem Kondensationsprodukt p-Oxydiphenylamin mit Schwefelnatrium und Schwefel, als Leukokörper zu fassen, indem ich versuchte, das Acetyl- bezw. Benzoylprodukt desselben darzustellen. Sicher trat Reaktion ein, denn der mit Benzoylchlorid behandelte Leukokörper erwies sich als luftbeständig, ging nicht mehr in den Farbstoff über, doch wollten die hellbraunen Massen nicht krystallisieren, obwohl sie teilweise alkohollöslich waren.

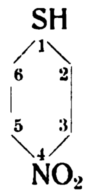
Ich ging deshalb dazu über, einfache schwefelhaltige Körper darzustellen, um diese dann durch Oxydation in Schwefelfarbstoffe überzuführen. Dabei erhielt ich einige neue Körper, die aber in dieser Hinsicht nicht zum Ziele führten. Denn bei der Oxydation mit Eisenchlorid bildeten sich wohl braune bis schwarze Niederschläge, die aber keine der Eigenschaften von Schwefelfarbstoffen zeigten.

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

Meine Absicht ging dahin, ein eine Sulfhydratgruppe enthaltendes Diphenylaminderivat darzustellen und ging vom Nitrothiophenol aus, welches Willgerodt[1]) mit Hilfe von Kaliumsulfhydrat schon dargestellt hatte. Nur arbeitete ich mit Schwefelnatrium.

P-Nitrothiophenol.



20 gr p-Nitrochlorbenzol wurden in 75 cm^3 warmem Alkohol gelöst, dann eine Lösung von 30 gr kryst. Schwefelnatrium in 75 cm^3 Wasser und 75 cm Alkohol hinzugegeben und auf dem Wasserbade erwärmt. Sobald die Temperatur 70—80^0 erreicht hat, tritt eine ruhig verlaufende Reaktion ein und man erhitzt noch 15 Minuten lang. Hierauf wird mit 300 cm^3 luftfreiem Wasser verdünnt und filtriert. Es bleibt oft ein Rückstand von unverändertem Nitrochlorbenzol. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten der Lösung rotorange Krystalle aus. Säuert man aber gleich an, so fällt ein gelber Niederschlag in feinen Nadeln aus.

1) Berichte 18, 331.

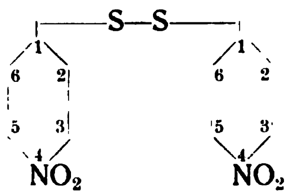
Digitized by Google

Die wässrige Suspension oder alkoholische Lösung oxydiert sich leicht zum Disulfid, wobei der Schmelzpunkt von 77° auf 181° steigt. Rascher geht die Oxydation mit Kaliumpermanganat. Durch Zinnchlorür geht der Körper in das p-Amidophenylmerkaptan über.

Das Thiophenol ist eine schwache Säure und bildet Salze. Das Natriumsalz krystallisiert aus der wässrig alkoholischen Lösung in blättrigen Nadeln. Die Lösung färbt die Haut rötlich.

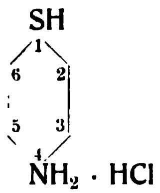
Ausserdem stellte ich noch das Bleisalz aus dem Natriumsalz durch Fällen mit Bleiacetat dar. Es ist ein feiner, krystallinischer, orangeroter Niederschlag. Dann das Quecksilbersalz (kanariengelb), das Kupfersalz (schwarz), das Silbersalz (hellbraun); die zuletzt genannten fallen als amorphe Niederschläge.

Das p-Dinitrodiphenyldisulfid



entsteht durch Oxydation des Sulfhydrates. Es krystallisiert aus Eisessig in fast farblosen Blättchen, die bei 180—181° schmelzen.

p-Amidothiophenol.



Das nach Absaugen zwischen Fliesspapier gepresste Nitrothiophenol schlemme ich in einer Reibschale mit etwas Alkohol zu einem Brei an und trage denselben nach und nach in das Reduktionsgemisch ein. Dieses besteht aus

Digitized by Google

einer Lösung von Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure, dem noch metallisches Zinn beigefügt ist. Während der Reduktion tritt oft der Geruch nach Schwefelwasserstoff auf. Das Reduktionsgemisch wird bräunlich. Nach dem Eintragen aller Substanz wartet man solange, bis das Gemisch anfängt zu erkalten, dann ist die Reduktion beendet. Nach dem Abfiltrieren dampft man bedeutend ein, und beim Erkalten scheiden sich kompakte, farblose, durchsichtige Krystalle ab, die das Zinndoppelsalz vorstellen. Sie lassen sich leicht umkrystallisieren, wenn man sie in wenig Wasser löst und dann konz. Salzsäure hinzufügt.

Zur Befreiung vom Zinn wird solange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis nach dem Abfiltrieren und weiteren Einleiten von Schwefelwassersfoff kein Niederschlag mehr entsteht. Das Filtrat engt man auf dem Wasserbade bedeutend ein, setzt konzentrierte Salzsäure zu, worauf sich sofort oder in sehr kurzer Zeit lange, seidenglänzende Nadeln ausscheiden, die einige Male wie das Zinndoppelsalz umkrystallisiert werden.

Der Körper ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Unlöslich in Aether. Beim Trocknen bei 100° verliert er allmählich Salzsäure, deshalb musste er im Exsikator über Aetzkali und Schwefelsäure auf konstantes Gewicht gebracht werden. Die Chlor- und Schwefelbestimmung führte ich in einem 30 cm langen, auf einer Seite geschlossenen Rohr aus, indem ich die Substanz mit 5 Teilen Soda und Salpeter 1 Teil mischte und auf dem Verbrennungsofen vorsichtig vom offenen Ende aus erhitzte. Ist die ganze Masse weiss geworden, wobei ein Anschmelzen an die Wände des Glases verhindert werden soll, so fasst man die heisse Röhre mit einer Zange und sprizt sie von unten nach oben an; sie fällt zerspringend in ein untergestelltes, starkwandiges Becherglas. Das mit Salpetersäure angesäuerte Filtrat wird wie gewöhnlich auf Chlor und Schwefel geprüft, nur nimmt man an Stelle von Chlorbaryum Baryumnitrat.

I. 0,1788 gr Subst. gaben 0,1618 gr Chlorsilber und 0,2522 gr Baryumsulfat.

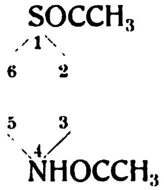
Digitized by Google

II. 0,2081 gr Subst. gaben 0,1880 gr AgCl und 0,2931 gr BaSO4.

	Berechnet:	Gefunden:	
Cl	= 21,99 %	22,39 %	22,35 %
S	= 19,81 „	19,44 „	19,37 „

Uebersättigte man die Lösung des salzsauren Amidophenols mit Ammoniak, so fiel ein weisser, flockiger Niederschlag, den ich mit Aether ausschüttelte und diese Lösung über geglühtem Natriumsulfat trocknete. Zurück blieb ein gelbes Oel, welches strahlenförmige Krystalle ansetzte. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gaben diese den Schmelzpunkt 47°.

Diacetyldiamidothiophenol.



2 gr salzsaures Amidothiophenol wurden mit 6 gr Essigsäureanhydrid übergossen und 2 gr entw. Natriumacetat hinzugegeben. Anfangs verläuft die Reaktion etwas stürmisch. Nach Beendigung derselben wird in Wasser gegossen, wobei ein weisser krystallinischer Körper ausfällt, der nach dem Absaugen aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, in zarten weissen Nadeln ausfiel. Der Körper schmilzt bei 142°[1]).

Ob hier ein Mono oder Diacetylprodukt vorlag, musste die Analyse entscheiden.

I. 0,1916 gr Substanz gaben 0,2190 gr BaSO4.

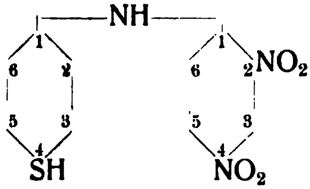
II. 0,2738 gr Substanz gaben 0,3121 gr BaSO4.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
für Diacetylprod.	15,31 %	15,70 % S	15,68 % S
„ Monoacetylpr.	19,16 „		

1) K. A. Hofmann, Berichte 27. 2814.

Demnach liegt hier das Diacetylprodukt vor. Ein Monacetylprodukt vom Schmelzpunkt 182° beschreibt K. A. Hofmann.

Kondensation von p-Amidothiophenol mit Chlordinitrobenzol 1.2.4.



Hier vollzieht sich die Kondensation wie bei p-oxi-o[1]p[1]-Dinitrodiphenylamin glatt, wenn man die Komponenten in alkoholischer Lösung im Verhältnis der Mol.-Gewichte bei Gegenwart von Natriumacetat auf einander wirken lässt.

8 gr salzs. Amidothiophenol wurden in 30 cm³ Wasser gelöst und mit einer Lösung von 10 gr Dinitrochlorbenzol (umkrystallisiert) in 100 cm³ Alkohol zusammengegeben unter Zusatz von 9 gr Natriumacetat. Sofort beginnt das Reaktionsgemisch sich rot zu färben, und immer mehr nimmt die Färbung zu. Ich kochte $1^1/_2$ Stunde und liess über Nacht erkalten. Am nächsten Morgen hatte sich ein schöner, roter krystallinischer Niederschlag gebildet. Durch Auswaschen wurde er vom Kochsalz getrennt. Er löst sich gut in Alkohol, Aceton, sehr gut in Chloroform und Benzol, sehr schwer in Wasser und Ligroin. Aus Chloroform und Ligroin wurde umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt war 166°. Die Krystalle sind rote prismatische Säulen mit schwach bläulichem Flächenschimmer.

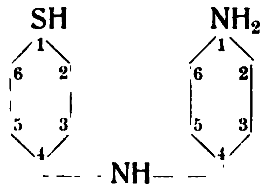
0,2132 gr Substanz gaben 0,1749 gr Baryumsulfat.

Berechnet 11 % Gefunden 11,29 %.

Dieser Körper wurde auf die gewöhnliche Weise mit Zinnchlorür und Salzsäure und Zinn reduziert, mit der Vorsicht, das Reduktionsgemisch nicht zu heiss werden zu lassen, weshalb man zweckmässig etwas Alkohol zusetzt. Nach 2 Stunden ist die Reduktion beendet, ich filtrierte, engte ein, um die Lösung zu konzentrieren und leitete Salzsäuregas ein. Das Zinndoppelsalz scheidet sich aus, welches

Digitized by Google

nach Trennung von der Mutterlauge in Wasser gelöst und entzinnt wird. Der Schwefelwasserstoff geht beim Verdampfen weg, setzt man dann konzentrierte Salzsäure zu, so krystallisiert das salzsaure Diamin aus. Beim Umkrystallisieren aus konz. Salzsäure schieden sich langsam Büschel kleiner weisser Nadeln ab, deren Base jedenfalls die Formel



zukommt.

Mit Quecksilberchlorid gibt der Körper noch Salze.

Setzt man der Lösung des salzsauren Salzes vorsichtig Eisenchlorid zu, so tritt erst Rotfärbung ein und bei weiterem Zusatz geht die Farbe in Schwarz über und mit der Zeit scheidet sich ein ganz feiner, schwarzer Niederschlag aus, der abgesaugt, ein rotes Filtrat hinterlässt. Dieser Niederschlag zeigt aber nicht die Eigenschaften von Schwefelfarbstoffen, er liess sich nicht reduzieren und färbt nicht im schwefelnatriumhaltigen Bade die Faser. Ausserdem stellte ich noch das Kondensationsprodukt von Amidothiophenol mit Pikrylchlorid dar, welches dem vorgenannten sehr ähnelt.

Bei der Reduktion verhält es sich genau wie dieses und gibt bei der Oxydation mit Eisenchlorid ebenfalls einen braunschwarzen Niederschlag. Ausserdem scheint das Amidophenylmerkaptan äussert leicht mit Aldehyden und Ketonen zu reagieren; z. B. bildet sich mit Benzaldehyd eine intensiv gelbe Lösung, die gelbe Krystalle absetzt, welche wohl als Merkaptale aufgefasst werden können.

Digitized by Google

III.

Eine Modifikation des neuen Beckmannschen Siedeapparates für Heizung mit strömendem Dampf.[1]

In der Zeitschrift für physikalische Chemie 40, 129 (1902) beschreibt E. Beckmann einen neuen Siedeapparat für Heizen mit strömendem Dampf, welcher fast alle konstruktiven Verbesserungen bis jetzt bekannter Apparate, wie von E. Beckmann[2]) selbst, H. B. Hite[3]), P. Fuchs[4]), Sakurai[5]), W. Landsberger[6]), J. Walker und J. Lumsden[7]), S. L. Bigelow[8]), H. C. Jones[9]), N. Mc. Coy[10]), A. Smits[11]), C. N. Rüber[12]) und Ludlam und Young[13]) in sich vereinigt. Leider haften diesem kleinen Kunstwerk des Glasbläsers einige Mängel an, weniger konstruktiver als technischer Natur.

1) Dieser Teil der Arbeit wurde in den „Berichten der deutsch. chem. Gesellschaft“ 37, 78 kurz publiziert.

2) Zeitschrift f. phys. Chemie 4, 543; 6, 472; 8, 223; 15, 656; 21, 245.

3) Americ. Chem. Journ. 17, 507.

4) Zeitschr. f. phys. Chemie 22, 72.

5) Journ. of the Chem. Soc. 61, 994.

6) Berichte der deutsch. Chem. Ges. 31, 458.

7) Journ. of the Chem. Soc. 73, 502.

8) Americ. Chem. Journ. 22, 280.

9) Zeitschrift f. phys. Chemie 31, 114.

10) Anal. und Konst.-Ermittlung organisch. Verbind. von Hans Meyer, Verlag Springer, S. 276.

11) Verslagen koningl. Akad. Wetensch. Amsterdam 3, 86.

12) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 34, 1060.

13) Chemisches Centralblatt 1902 (II) 722.

Digitized by Google

Die Verschmelzung des Apparates zu einem Stück erweist sich als nicht vorteilhaft, denn die dadurch im Glas entstehenden Spannungen führen leicht zum Bruch. Ebenso neigt der durchbohrte Kühlerschliff leicht zum Springen, besonders bei Anwendung hochsiedender Lösungsmittel. Infolge dieser Spannung zersprangen im hiesigen Laboratorium zwei Apparate zwischen Einführtubus und Kühlerschliff, der eine beim Bestimmen der Siedepunktserhöhung in phenolischer Lösung, der andere noch nicht in Benützung gezogene beim Einsetzen des Thermometers. Auch zeigte die Kühlerschliffdurchbohrung im ersten Falle kleine Sprünge.

Schon diese Gründe veranlassten mich, eine Neukonstruktion vorzunehmen. Durch diese Aenderung des Apparates wurden aber noch einige andere kleine Fehler beseitigt, die dem Beckmann'schen Apparate für Heizen mit strömendem Dampf noch anhaften.

Dem hier zu beschreibenden Apparat liegt die Konstruktion von Mc. Coy [1]) mit dem graduierten Siederohr und dem eingeschmolzenen Dampfrohr zu Grunde. Ich habe nun versucht, das Lösungsmittel, welches bei Mc. Coy als Dampf weggeht, in den Siedemantel zurückzuführen unter Vermeidung von grossen Schmelzstellen und Schliffen. Der Bedarf an Lösungsmittel wird dadurch bedeutend verringert und das bauchige Siedegefäss kann in ein cylindrisches umgewandelt werden. Dadurch reduzieren sich alle Grössenverhältnisse des Apparates, was den Vorteil bietet, bequem mit hochsiedenden Lösungsmitteln arbeiten zu können.

Kork und Kautschuk vermeide ich soviel als möglich und ersetze dieselben durch Asbestpapierwicklungen, welche leicht dicht schliessend herzustellen sind.

In Bezug auf die drei Tuben nahm ich das Siedegefäss von Beckmann an und auch den tadellos arbeitenden Rückflusskühler behielt ich bei. Nur ist derselbe verschiebbar angebracht, wodurch der grosse empfindliche Schliff vermieden wird.

---

1) Mc. Coy, Analysen- und Konstitutions-Ermittlung organischer Verbindungen von H. Meyer. S. 276.

Digitized by Google

Die Volumeneinteilung des neuen Beckmann'schen Apparates berücksichtigt nur Thermometer mit bestimmter Länge des Quecksilbergefässes, solche mit längerem Gefäss sind schwer verwendbar, weil dadurch die Zahl der Ablesungen beschränkt wird.

Der seitliche Tubus H des Beckmann'schen Apparates mit der Oeffnung zum Ausgleich des Druckes innerhalb des Siedemantels und der Atmosphäre benötigt beim Arbeiten scharfe Aufmerksamkeit und hat man den Brenner nach einer Ablesung untergestellt und will man die Verbindung mit der Atmosphäre unterbrechen derart, dass man das eingeschliffene Rohr R um 180° zurückdreht, die Rinne in R also nach oben kommt, so tritt auch bei untergestelltem Brenner doch noch Abkühlung ein und ein Zurücksteigen des Lösungsmittels aus dem Siedegefäss in den Siedemantel findet oft statt.

Bei dem neuen Apparat ist dieser Fehler vollständig vermieden durch die kommunizierende Röhre, wie in der Beschreibung gleich folgen wird.

Inzwischen veröffentlichte A. Lehner[1]) eine Modifikation des Landsberger'schen Apparates, die aber nicht das bequeme Arbeiten wie dieser neue gestattet.

Beschreibung des Apparates.

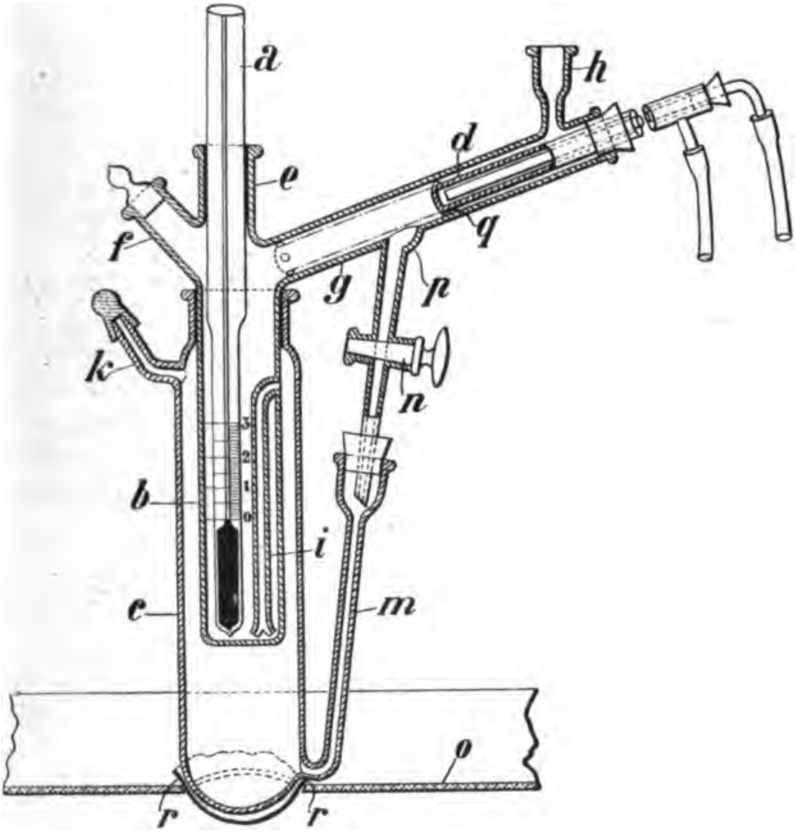
Derselbe besteht, abgesehen vom Thermometer a (wir verwenden das Beckmann'sche, es kann auch jedes Satzthermometer, wie sie Landsberger empfiehlt, zur Bestimmung dienen) aus:

1. Dem Siederohr b mit Ansatztuben für Thermometer e, Kühler g und zum Einbringen der Substanz f.
2. Dem Siedemantel c mit den beiden Ansatzrohren k und m.
3. Dem Kühler d, welcher verschiebbar in g mit Asbestwicklung befestigt wird.

ad 1. Im Siederohr ist innen das Dampfrohr i eingeschmolzen mit ausgefranster Mündung. Das Siederohr selbst

1) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 36, 1105.

Digitized by Google



ist mit einer Millimeterteilung versehen zum Ablesen des Volumens des Lösungsmittels. Endlich trägt der lange Tubus g die Hahnröhre n, die bauchig an g angesetzt sein soll, und den Stutzen h, durch diesen steht das Siederohr mit der Atmosphäre in Verbindung. Das Thermometer a wird mit Asbestpapier im Tubus e befestigt, f trägt einen Glasstopfen.

ad 2. Der Siedemantel ist ein cylindrisches Gefäss. An der verengten Stelle wird das Siederohr b mit Asbestpapier im Siedemantel befestigt. Der Ansatz m kommt mit dem Hahnrohr n durch Korkverschluss beim Zusammensetzen des Apparates in Verbindung. Das Rohr k ist mit einem Glasstopfen verschlossen und dient zum Ausgleich mit der Atmosphäre. Der nach innen gewölbte, geschlossene

Digitized by Google

Teil von c wird in die genau passende Oeffnung einer Asbestplatte gestellt. Damit derselbe beim Erhitzen vor den Flammengasen geschützt ist, schneide ich aus Asbestpapier eine Scheibe, die den Radius der Oeffnung in der Astbestplatte um circa 1 cm übertrifft, lege diese Scheibe auf die Oeffnung und drücke c in letztere hinein. Dadurch wird vollständiger Abschluss erzielt, die Flammengase können den Siedemantel nicht berühren.

ad 3. Der Kühler g lässt sich in d verschieben. Am geschlossenen Ende sind die Glaswarzen zur Führung im Tubus d. Steht der Kühler in der „gestrichelten" Stellung, so fliesst die Kondensationsflüssigkeit ins Siederohr, befindet er sich in der „ausgezeichneten" Stellung, also hinter der Ansatzstelle von p, so fliessen die kondensierten Dämpfe nach n ab, gehen durch den geöffneten Hahn, gelangen nach m und von da in den Siedemantel c.

Ausführung des Versuches.

Die Ausführung des Versuches zerfällt in zwei Teile:

1. Bestimmung des Siedepunktes des Lösungsmittels,
2. „ „ erhöhten Siedepunktes nach Einbringen der Substanz.

Als vorbereitende Arbeit muss neben der Einstellung des Beckmannschen Thermometers die Aichung des Siederohres vorgenommen werden.

Entweder aicht man das Gefäss für immer mit herausgezogenem Thermometer, liest auch den Thermometerstand auf diese Weise ab, oder man aicht bei eingesetztem Thermometer; doch muss diese Aichung jedes Mal von Neuem ausgeführt werden, weil die Stellung sich beim Einsetzen doch etwas ändert und demzufolge Fehler bei der Ablesung des Volumens gemacht werden.

Zusammenstellung des Apparates.

Man füllt das Lösungsmittel in den Siedemantel c, wobei als Maximum stets 35 cm^3 genügen. Dann setzt man das Siederohr b in den Siedemantel, wobei man sich über-

Digitized by Google

zeugt, dass die Asbestwicklung und der Kork an der Hahnröhre gut schliessen. Dies muss unbedingt der Fall sein. Man prüft hierauf, indem man das Lösungsmittel zum Sieden erhitzt und in das Siedegefäss ca. 20 cm^3 eindestillieren lässt; nach Schliessen des Hahnes n und Blasen auf c muss das Destillat durch i nach c zurückgedrückt werden, infolge Vakuums in c.

Der ganze Apparat wird mit leichtem Druck auf die Asbestplatte gestellt und mit einer Klammer bei l am Stativ befestigt. Tubus h und k sind geschlossen, dagegen bleibt der Hahn bei n vorläufig geöffnet.

Nun setzt man einen Brenner mit Schornstein unter den Ring, auf welchen die Asbestplatte ruht, und erhitzt zum Sieden, wobei man die Flammenhöhe nach der Art des Lösungsmittels reguliert. Der Kühler steht in der „gestrichelten“ Stellung.

Die Dämpfe steigen im Siedemantel in die Höhe, gehen durch das Dampfrohr i, kondensieren sich zum Teil und gelangen in den oberen Teil des Siederohres bis zum Kühler d. Hier werden sie verflüssigt und fliessen nach b zurück. Man destilliert solange, bis das Quecksilbergefäss vollständig von der siedenden Flüssigkeit umgeben ist, dies wird ungefähr beim Skalenteil o der Fall sein. Den Kühler zieht man nun soweit zurück, bis er hinter p steht. Dadurch fliesst das kondensierte Lösungsmittel nach n und m und schliesslich c ab.

Bei fortgesetztem Sieden liest man den Siedepunkt, wenn das Thermometer längere Zeit konstant zeigt, ab; zieht den Brenner weg, öffnet zum Niveauausgleich in i und b den Glasstopfen k, hebt das Thermometer bis über die Flüssigkeit unter Abstreichen des anhängenden Tropfens und liest das Volumen ab. Dann schliesst man k, schiebt das Thermometer in seine frühere Stellung zurück und bringt von Neuem zum Sieden, bis das Thermometer wieder fast konstant zeigt. (Beim Hinzudestillieren wird immer eine ganz langsame Steigung des Quecksilberfadens bemerkbar sein, was theoretisch bei reinen Lösungsmitteln nicht stattfinden sollte), dann werden die Operationen genau so wiederholt,

Digitized by Google

wie soeben beschrieben. Am besten macht man dann noch eine dritte Ablesung. Hat man das Siederohr mit eingestelltem Thermometer geaicht, ist nach Oeffnen von k ein Herausziehen desselben natürlich unnötig.

Nun kommt hier ein grosses Vorteil des Apparates in Betracht. Man hat nicht nötig, bei weggezogener Flamme k zu öffnen und die Flüssigkeit im Siederohr wird trotzdem nicht in den Siedemantel zurückgedrückt. Es entsteht wohl innerhalb des letzteren ein Vakuum und die Flüssigkeit hat die Tendenz, im Dampfrohr i in die Höhe zu steigen, doch ist der Apparat so konstruiert, dass durch m Luft vorher in den Siedemantel tritt, die Druckdifferenz auszugleichen. Ein Zurücksteigen der Flüssigkeit vom Siederohr in den Siedemantel findet also niemals statt.

Schliesst man jetzt aber den Glashahn, so wird ein Druckausgleich verhindert, durch den Atmosphärendruck wird die Flüssigkeit nach dem Siedemantel zurückgedrückt, besonders rasch, wenn man den Druck durch Aufblasen auf den Siedemantel vermindert.

Das Siederohr ist also vollständig entleert. Man öffnet wieder den Glashahn, führt durch f die genau gewogene Substanz (entweder in Pastillenform oder mit einem Wägegläschen, welches man wieder zurückwiegt) schliesst f wieder, schiebt zum anfänglich rascheren Füllen des Siederohres den Kühler nach vorn und stellt den Brenner wieder unter.

Die Operationen wiederholen sich nun wie bei der Bestimmung des Siedepunktes des Lösungsmittels. Man macht wieder ca. drei Ablesungen.

Die Einstellung des Thermometers erfolgt sehr rasch und braucht man zu einer Bestimmung nicht länger als eine halbe Stunde.

Berechnung des Molekulargewichtes.

Zur Berechnung des Molekulargewichtes sind vier Grössen erforderlich:

1. Die Konstante K, welche die Siedepunktserhöhung beim Auflösen einer Gramm-Molekel in 100 gr des Lösungs-

Digitized by Google

mittels anzeigt. Diese Konstanten sind zum grössten Teile von Beckmann und seinen Schülern bestimmt worden, sie können aber auch berechnet werden nach der Formel:

$$K = \frac{0,0198 \cdot T^2}{\omega}$$

wobei T die absolute Temperatur, ω die molekulare Verdampfungswärme ist.

2. Die zur Lösung kommende Substanzmenge = g.

3. Die Menge des angewandten Lösungsmittels, bei dieser Methode in cm³ anzugeben = v.

4. Die gefundene Siedepunktserhöhung λ.

Die Konstante kann man nach folgender Formel berechnen, welche sich auf die beiden Gesetze begründet:

a) Die Siedepunktserhöhung ist der Konzentration der Lösung proportional;

b) Aequimolekulare Lösungen zeigen in demselben Lösungsmittel eine gleiche Siedepunktserhöhung.

$$K = \frac{\lambda \cdot v \cdot M}{100 \cdot g}$$

Ist die Konstante bekannt, so kann man das Molekulargewicht finden nach der Gleichung:

$$M = K \cdot \frac{100 \cdot g}{v \cdot \lambda}.$$

Digitized by Google

Einige zur Prüfung des Apparates ausgeführte Bestimmungen.

cm^3 Lösung	gr Substanz	Beobachtete Temperatur-erhöhung	gr Substanz in 100 cm^3 Lösung	Gefundenes Mol.-Gew.
Lösungsmittel: Benzol.				
K für cm^3 = 32,0. Phenantren $C_{14}H_{10}$ = 178.				
23,8	0,3350	0,261	1,41	172,6
24,8	0,3350	0,249	1,35	173,4
28,8	0,3350	0,212	1,16	175,4
Lösungsmittel: Aether.				
K = 30,3°. Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ = 110.				
25,3	0,2960	0,315	1,17	114,3
25,9	0,2960	0,310	1,14	111,7
27,1	0,2960	0,299	1,09	110,7
Lösungsmittel: Chloroform.				
K = 26,0°. Benzil = $C_6H_5CO \cdot COC_6H_5$ = 210.				
22,3	0,4005	0,220	1,79	212,3
24,57	0,4005	0,212	1,67	200,0
26,25	0,4005	0,188	1,53	211,0
Lösungsmittel: Aethylalkohol.				
K = 15,6°. o-Nitrobenzidin $(NO_2)(NH)_2C_6H_3 \cdot C_6H_4(NH_2)$ = 229				
25,8	0,4609	0,129	1,79	216,0
26,3	0,4609	0,126	1,75	217,0
27,8	0,4609	0,118	1,66	219,2
Lösungsmittel: Phenol.				
K = 32,2°. Diacetyldiamidochinon = 222.				
22,4	0,1516	0,102	0,677	213,6
Lösungsmittel: Wasser.				
K = 5,4°. Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ = 342.				
23,3	0,7775	0,049	3,34	367,7
24,8	0,7775	0,046	3,14	368,7
28,2	0,7775	0,041	2,76	363,1
Lösungsmittel: Anilin.				
K = 36,0°. Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$ = 169.				
26,7	0,3109	0,255	1,16	163,7
27,1	0,3109	0,251	1,14	164,5

Digitized by Google